

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-194066

(43)Date of publication of application : 02.10.1985

(51)Int.Cl.

G23C 14/28

(21)Application number : 59-049267

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL
SHOWA DENKO KK
TOSHIBA TUNGALOY CO LTD

(22)Date of filing : 16.03.1984

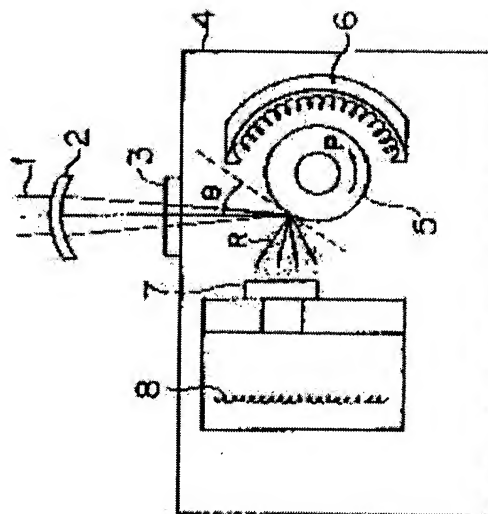
(72)Inventor : MINETA NOBUSHIGE
YASUNAGA NOBUO
TARUMI NOBORU
OBARA AKIRA
IKEDA MASAYUKI
SATO JUNICHI
SHIBUKI KUNIO

(54) PRODUCTION OF HARD FILM-COATED MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hard film-coated material coated with a dense film having high hardness by controlling the irradiating angle of the convergent laser light irradiated on a rotating body which is a material to be irradiated within a prescribed range and irradiating laser light having large output thereon.

CONSTITUTION: Laser light 1 is converged by a condenser lens 2 and is introduced through a transmission window 3 into a vessel 4 where the laser light is irradiated from a tangent direction on the rotating surface of a rotating body 5 formed of a material to be irradiated. The sample to be irradiated existing in the irradiating region is then evaporated and released in an arrow R direction. The released sample is deposited by evaporation on a base material 7. The output of the convergent laser light is made $\geq 500W$ and the irradiating angle of the convergent laser light on the irradiating region is controlled to $2W40^\circ$ with respect to the tangent direction in the irradiating region. The kind of the usable material to be irradiated is increased and the rate of forming the film is increased according to the above-mentioned method for forming the coated material. The dense and high-hardness characteristics are given to the resultant hard film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-194066

⑥ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和60年(1985)10月2日

C 23 C 14/28

7537-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 硬質膜被覆材料の製造方法

⑭ 特 願 昭59-49267

⑮ 出 願 昭59(1984)3月16日

⑯ 発 明 者 峰 田 進 栄 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 工業技術院電子技術総合研究所内

⑰ 出 願 人 工 業 技 術 院 長

⑱ 復代理人 弁理士 津 国 肇

⑲ 出 願 人 昭 和 電 工 株 式 会 社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

⑳ 出 願 人 住友重機械工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 津 国 肇

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

硬質膜被覆材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 容器内で回転する回転体の回転面に接線方向から収束レーザー光を照射して該回転体から蒸発した粒子を基材表面に堆積させてなる被覆材料の製造方法において、

該収束レーザー光の出力が500W以上であり、かつ、該収束レーザー光の照射域への照射角度が、該照射域における接線方法に対し2~40度であることを特徴とする硬質膜被覆材料の製造方法。

2. 該回転体が、黒鉛、炭素、ダイヤモンド状カーボン、ダイヤモンド、金属ホウ素、六方晶型窒化ホウ素、立方晶型窒化ホウ素又はウルツ型窒化ホウ素の群から選ばれる少なくとも1種からなる特許請求の範囲第1項記載の硬質膜被覆材料の製造方法。

3. 該基材が、工具鋼、超硬合金、サーメット又はセラミックスのいずれかである特許請求の範

囲第1項又は第2項記載の硬質膜被覆材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔発明の技術分野〕

本発明は基材の表面を硬質膜で被覆した材料の製造方法に関し、更に詳しくは、レーザー光を用いて、基材表面を緻密で高硬度の被膜で被覆して成る硬質膜被覆材料の製造方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

各種の基材の表面を金属化合物又はセラミックス被膜で被覆した部材は、該被膜が耐熱性、耐酸化性に優れているので、電子工業分野をはじめとする多くの分野で活用されている。また、該被膜が高硬度である場合には、得られた部材は切削工具等の分野での利用が期待される。

基材を金属化合物又はセラミックスからなる被膜で被覆する方法としては既に種々の方法が知られているが、その中で近時注目を集めている方法にレーザー光を用いる方法がある。これは、成膜すべき金属化合物又はセラミックスから成る被照射

試料にレーザ光を照射して該被照射試料を蒸発させ、その蒸発粒子を基材表面に堆積させて成膜するという方法である。

具体的には、支持板上に置いた被照射試料の表面に対して垂直方法から収束レーザ光を照射するのであるが、その際には、レーザ光をスキャンニングさせるか又は被照射試料を支持板の法線軸の周囲に回転させる。

このようなレーザ光照射方式では、レーザ光の出力をあまり高くすると、被照射試料上の照射域では該試料の不均一加熱が起って該試料の熱破壊を招き安定かつ連続したレーザ光照射が不可能になる。そのため、通常は、レーザ光の照射出力が100W以下に制限されている。

ところで、被照射試料に照射する収束レーザ光の出力が高ければ高いほど、蒸発しにくい試料も蒸発させ易くなり、成膜速度は大きくなり、しかも基材表面に形成された被膜は緻密で高硬度になる。しかしながら、従来方式では前記した理由により照射レーザ光の出力を制限せざるを得な

い。

この点を改善するために、本発明者らは既に、被照射試料をリングなどの回転体形状としこれを軸回転させてその回転面に接線方向から収束レーザ光を照射するという方式の装置と方法を提案した(精機学会秋季大会学術講演会、昭和57年10月20日「CO₂レーザによるセラミックスコーティングの研究」、特願昭57-225587号)。

この方式によれば、被照射試料が一定回転数で回転するので回転面における試料の不均一加熱は抑制され、また、試料表面のみが蒸発するので、連続して安定な成膜操作が可能となって、比較的大出力のレーザ光を照射することができる。

そして、被覆されるべき金属化合物又はセラミックス被膜を一層緻密化し、微結晶化し、高硬度化するために、更なる研究が積み重ねられている。

〔発明の目的〕

本発明は、基材の表面が緻密で高硬度の被膜で被覆されて成る硬質膜被覆材料の製造方法の提供

を目的とする。

〔発明の概要〕

本発明者らは、被照射試料が回転体である前記のレーザ蒸着装置を用いて上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねたところ、回転体の回転面に照射する収束レーザ光の照射角度を所定の範囲に管理すると、大出力のレーザ光を照射することができるようになりその結果、照射域における出力密度を高めることが可能となって、優れた特性、とりわけ高硬度の被膜を基材上に形成することができるとの知見を得、本発明方法を完成するに至った。

すなわち、本発明の硬質膜被覆材料の製造方法は、容器内で軸回転する回転体の回転面に接線方向から収束レーザ光を照射して該回転体から蒸発した粒子を基材表面に堆積させてなる被覆材料の製造方法において、該収束レーザ光の出力が500W以上であり、かつ、該収束レーザ光の照射域への照射角度が、該照射域における接線方向に対し、2〜40度であることを特徴とする。

以下に、概念図として例示したレーザ蒸着装置を参考にして本発明方法を説明する。

図で1はレーザ発振器(図示しない)から放射された平行なレーザ光である。レーザ光1は集光レンズ2で収束され透過窓3から容器4内に導入される。容器4の中には、被照射試料で構成された例えばリング形状の回転体5が、例えば矢印P方向に回転しまた回転軸の方向に揺動できるように配置され、回転体5の周囲には予熱ヒータ6が配設されている。この予熱ヒータ6は、回転体5全体を予熱するためのヒータでレーザ光照射時の局部加熱に基づく回転体の熱衝撃破壊を防止するために設けられる。

ここで、回転体5を構成する被照射試料は黒鉛、金属、合金、金属化合物、超硬合金、サーメット、セラミックス等何であってもよく格別制限されるものではない。例えば、黒鉛、炭素、ダイヤモンド状カーボン、ダイヤモンド、炭化ケイ素、窒化ケイ素、アルミナ、ジルコニア、六方晶型窒化ホウ素、立方晶型窒化ホウ素、ウルツ型窒

化ホウ素、ムライト、サイアロン、高融点金属又は合金などがあげられる。これらのうち、とくに黒鉛、炭素、ダイヤモンド状カーボン、ダイヤモンド、六方晶型窒化ホウ素、立方晶型窒化ホウ素、ウルツ型窒化ホウ素の少なくとも1種からなる回転体の場合は形成された被膜が極めて緻密かつ高硬度となるので有用である。

回転体5の形状は通常リング状、円板状、円筒状又は円柱状である。

容器4に導入された収束レーザー光は回転体5の回転面に接線方向から照射される。そして、回転面の上で焦点を結ぶ。このときの収束レーザー光の照射角度は、回転体5の照射域Qにおける接線(点線で図示)方向に対する角度： θ として示してある。

収束レーザー光が照射されると照射域Qに存在する被照射試料は蒸発し、その蒸発粒子は矢印R方向に放出されて基材9の上に蒸着して堆積する。10は基材9を加熱するヒータで、これは基材9とその上に形成された硬質膜との密着性を高める

ために設けられる。

基材としては、その材質、形状とも格別限定を受けるものではないが、例えば、モリブデン、タングステン、鉄などの金属、超硬合金、サーメット、アルミナ、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の各種セラミックス焼結体、各種の工具鋼などをあげることができる。

なお、回転体5と基材9との距離は、被照射試料の種類、収束レーザー光の出力、後述するレーザー光の照射出力密度によっても変動するが、概ね20～300mm程度が好適である。

以上の装置において、本発明方法の特徴は、用いる収束レーザー光の出力が500W以上であり、かつ、 θ が2～40度の範囲に管理されることである。

この2つの条件が同時に満足しない場合には、基材表面に形成された硬質膜は、低密度でかつ硬さも低下する傾向を示す。

とくに後者の条件は照射域に投入される収束レーザー光のエネルギー密度を規定し、そのことに

よって形成する硬質膜の特性を向上せしめるので重要な因子である。

本発明方法では、まず収束レーザー光の出力は500W以上である。この出力は被照射試料の種類によって変化させればよいので一義的には定められないが、特に、被照射試料である回転体が黒鉛、ダイヤモンド状カーボン、ダイヤモンド、六方晶型窒化ホウ素、立方晶型窒化ホウ素、ウルツ型窒化ホウ素の少なくとも1種からなり(回転体全体がこれらの物質からなっているてもよいが回転面にこれらの物質が被覆又は付着した回転体でもよい)、この被照射試料を500W以上の収束レーザー光によって蒸発させるとダイヤモンドに近い特性を有するダイヤモンド状カーボン又は無定形カーボン、ダイヤモンド、高密度相窒化ホウ素に近い特性を有する非晶質窒化ホウ素、高密度相窒化ホウ素からなる高硬質膜を基材表面に形成し易くなる。

このような大出力の収束レーザー光は、回転体5の回転面に接線方向から照射される。このときの

照射角度 θ は2度以上40度以下に管理される。 θ が2度より小さい角度の場合には、照射した収束レーザー光の多くは接線方向に散逸し照射域Qにおける照射出力密度(W/cm^2)が著しく小さくなってしまい、試料の蒸発が円滑に進行しない。その結果、成膜速度も小さくなるとともに、なによりも、緻密で強度も高く、高硬度の被膜が形成し難くなる。

逆に θ が40度より大きくなると、照射域Qにおける収束レーザー光の照射出力密度が大きくなりすぎて、照射域及びその近辺では試料の不均一な蒸発が進み、その結果、回転体の回転面には不均一な蒸発痕が散在するようになり、基材への試料の安定な蒸着が不可能になる。すなわち、基材には均一な硬質膜が形成でき難くなる。

被照射試料の種類によっても異なるが、照射域での照射出力密度が $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^6 W/cm^2$ となるように、収束レーザー光の出力、その照射角度を調節することが好ましい。

〔発明の効果〕

本発明方法は、被照射試料の形状を軸回転するリング状、円板状、円筒状、円柱状の回転体とし、収束レーザー光の試料面への照射方向及び照射角度を規制することにより、試料に大出力の収束レーザー光を照射することを可能にした。その結果、使用できる被照射試料の種類を広げ、成膜速度も高めることができ、しかも得られた硬質膜に緻密で高硬度な特性を付与することができる。

特に、500W以上という大出力の収束レーザー光を使用し、被照射試料である回転体への照射角度を調整することによって黒鉛、ダイヤモンド状カーボン、ダイヤモンド、六方晶型窒化ホウ素、立方晶型窒化ホウ素、ウルツ型窒化ホウ素からなる回転体を蒸発させ、この蒸発した粒子を工具鋼、超硬合金、サーメット、又はセラミックスからなる基材表面に高硬度な被膜として堆積させた、被覆材料が得られる。こうして得た硬質膜被覆材料は、高硬度で耐剥離性に優れていることから耐摩耗用材料、切削工具用材料等の工具用材料として利用することができる。又、回転体が収束レーザー

光の照射によって熱割れし易い材料の場合は、回転体の周辺に予熱ヒータを設けて回転体を加熱して熱割れを防いだり、更に基材周辺に予熱ヒータを設けて基材を加熱しながら硬質膜を形成したり、あるいは硬質膜を被覆した基材を容器から取り出した後に熱処理することによって硬質膜と基材との耐剥離性の効果を高めることもできる。ここで使用する容器内は、 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ Torrの真空雰囲気にすることが望ましいが硬質膜の形成と硬質膜と基材との密着性を高めるために炭化水素ガス、窒素ガス、不活性ガス等のガス雰囲気にすることもできる。

【発明の実施例】

実施例 1

図示したレーザー装置で、回転体5として外径30mmの六方晶型窒化ホウ素の回転体を用い、基材9として炭化タングステン-コバルト焼結合金を用いた。容器4内を 1×10^{-4} Torrの真空として回転体5を20rpmで回転した。回転体5と基材9との距離は100mm。回転体5を800℃に予熱し、蒸

材9を500℃に加熱した。

ついで、回転体5の回転面に1000WのCWCO₂レーザー光を照射した。θは10度、照射域での出力密度は50000W/cm²であった。

成膜速度は0.2μm/minであった。この膜のメーブ硬さは4500kg/mm²であり、X線回折にかけたところ非晶質構造であった。

実施例 2

基材が、P10用超硬合金から成るSNPA432型のチップ(Hv1800)を用い、回転体5は外径50mmの六方晶型窒化ホウ素のリングを用いた。真空容器4内を 1×10^{-4} Torrの真空として回転体5を10rpmで回転した。回転体5と基材9との距離は100mm。回転体5を500℃に予熱し、基材9を800℃に加熱した。

ついで、回転体5の回転面に1500WのCWCO₂レーザー光を照射した。θは5度、照射域での出力密度は50000W/cm²であった。

成膜速度は0.2μm/minであった。この膜のメーブ硬さは4300であり、X線回折にかけたところ

非晶質構造であった。

つぎに、得られたチップでS48C鋼の外周旋削を行なった。切削速度100m/min、切り込み量1.5mm、送り量0.4mm/revの条件で15分間旋削したのちに、チップ逃げ面の平均摩耗量を測定した結果0.15mmであった。

比較のために、六方晶型窒化ホウ素で被覆しないチップについても同様にその逃げ面の平均摩耗量を測定したところ0.43mmであった。

実施例 3

容器4の真空度が 1×10^{-5} Torrであったこと、レーザー光出力が1300Wであったこと、θが15度、照射出力密度が 1×10^5 W/cm²であったこと、基材がSP-P422のハイスチップであったこと、回転体予熱温度が400℃であったこと、基材加熱温度が700℃であったこと、レーザー光照射時間が30分であったこと、を除いては実施例1と同様に厚み1.5μmの膜を形成した。成膜速度0.3μm/min。メーブ硬さは4000であった。

このチップを用いて、実施例2と同様にS48

C鋼の外周旋削を行なった。チップ逃げ面の平均摩耗量は $0.21\mu\text{m}$ であった。

実施例4, 5

真空度が 2×10^{-6} Torrであったこと、レーザ光出力が 1070W であったこと、 $\theta 15^\circ$ 、照射出力密度が $70000\text{W}/\text{cm}^2$ であったこと、回転体予熱温度が 800°C であったこと、基材加熱温度が 650°C であったこと、レーザ光照射時間が35分であったこと、そして、基材が①、TiN-TiC-Ni-Co-Kr系のサーメットを主成分とするSNPA432型チップ、②、①のチップの表面に予めTiN($0.6 \leq x \leq 0.8$)を $0.3\mu\text{m}$ コーティングしたものの、2種類のチップであったこと、を除いては実施例1と同様に各チップの表面に厚み $1.2\mu\text{m}$ の窒化ホウ素膜を形成した。成膜速度はいずれも $0.25\mu\text{m}/\text{min}$ 、これらの膜はいずれもヌーブ硬さ3800であった。

ついで、2個のチップでそれぞれチルド持鉄(Hs 80)を切削した。切削条件は、切削速度 $80\text{ m}/\text{min}$ 、切り込み量 1.2mm 、送り量 $0.3\text{mm}/\text{rev}$

であった。

切削開始10分後の逃げ面平均摩耗量は、①のものが $0.12\mu\text{m}$ 、②のものが $0.08\mu\text{m}$ であった。なお、基材そのものは欠損により使用不能となった。

実施例6

真空度が 3.5×10^{-6} Torrであったこと、レーザ光出力が 2000W であったこと、 $\theta 10^\circ$ 、照射出力密度が $1 \times 10^5\text{ W}/\text{cm}^2$ であったこと、回転体予熱温度が 800°C であったこと、基材加熱温度が 400°C であったこと、基材が Si_3N_4 焼結体のSNPA432型チップであったことを除いては、実施例1と同様に厚み $2\mu\text{m}$ の窒化ホウ素膜を形成した。膜の硬さはヌーブ硬さで4100であった。

このチップを用いてSCM21優炭焼入鋼(Hrc 65)を切削した。切削条件は、切削速度 $100\text{ m}/\text{min}$ 、切り込み量 0.2mm 、送り量 $0.12\text{mm}/\text{rev}$ であった。切削開始30分後のチップ逃げ面平均摩耗量は $0.13\mu\text{m}$ であった。なお、未処理のチップのそれは5分切削後に摩耗が大きくて寿命となった。

実施例7

黒鉛からなる円柱状の回転体とCIS規格P30相当の超硬合金からなるSNPA432型チップの基材を容器内にセットし、この容器内を 2×10^{-6} Torrの真空にした。次いで、基材は 700°C に加熱し、回転体は 30rpm で回転させながら回転体の被照射面である外周面に対して 15° の方向から収束レーザ光を照射して黒鉛を蒸発させ、この蒸発した粒子を基材表面に堆積させて被覆材料を得た。ここで使用したレーザ光の種類及び出力は、実施例1と同条件であった。

こうして得た被覆材料の膜厚を金属顕微鏡で測定したところ約 $5\mu\text{m}$ であり、この膜質をX線回折によって解析したところ、結晶の回折線が検出されなかった。次に被覆材料の硬さを測定したところ、8800ヌーブであった。

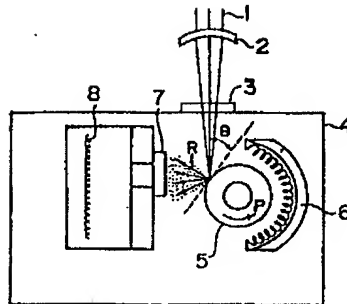
4. 図面の簡単な説明

図は本発明方法で用いるレーザ装置の1例の概略図である。

1 - レーザ光 2 - 集光レンズ

3 - 透過窓 4 - 真空容器
5 - 回転体 6 - 予熱ヒータ
7 - 基材 8 - ヒータ

指定代理人 等々力 達
復代理人 津 固 肇



第1頁の続き

⑫発明者	安永	暢男	茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号	工業技術院電子技術総合研究所内
⑬発明者	樽見	昇	茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号	工業技術院電子技術総合研究所内
⑭発明者	小原	明	茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号	工業技術院電子技術総合研究所内
⑮発明者	池田	正幸	茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号	工業技術院電子技術総合研究所内
⑯発明者	佐藤	純一	横浜市神奈川区神大寺町603-1	
⑰発明者	波木	邦夫	川崎市幸区塚越1丁目7番地	東芝タンガロイ株式会社内